

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-267374

⑬ Int. Cl.⁴
H 01 L 31/08

識別記号 庁内整理番号
A-6851-5F

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月26日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 紫外線用光電陰極

⑯ 特 願 昭61-116034

⑰ 出 願 昭61(1986)5月20日

優先権主張 ⑱ 1985年5月20日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 735928

㉑ 発 明 者 エム・アシフ・カーン アメリカ合衆国 55337 ミネソタ州 バーンズビル ポートランドミューズ 623

㉒ 発 明 者 リチャード・ジイー・シユルツ アメリカ合衆国 55343 ミネソタ州 ホブキンス ウォーターマンアベニュー 6312

㉓ 出 願 人 ハネウエル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国 ミネソタ州 ミネアポリス ハネウエル・プラザ (無番地)

㉔ 代 理 人 弁理士 松下 義治

明 細 書

1. 発明の名称

紫外線用光電陰極

2. 特許請求の範囲

- (1) 実質的に平面的な表面を有する単結晶性サファイア基板と、この表面上に成長される $X > 0$ であるところの $Al_xGa_{1-x}N$ 薄膜エピタキシャル層と、この $Al_xGa_{1-x}N$ 薄膜エピタキシャル層上に蒸着される単分子層の厚さのセシウム分子層とからなる紫外線用光電陰極検出器。
- (2) 上記 $Al_xGa_{1-x}N$ 薄膜エピタキシャル層は、その厚さがおおよそ 100 nm からおおよそ 1000 nm の範囲にあるところの特許請求の範囲第 1 項記載の紫外線用光電陰極検出器。
- (3) 実質的に平面的な表面を有する単結晶性サファイア基板と、この表面上に成長される高電気伝導度の GaN 薄膜エピタキシャル層と、この GaN 薄膜エピタキシャル層に付く陰極接触と、上記 GaN 薄膜エピタキシャル層上に成

長される $X > 0$ であるところの $Al_xGa_{1-x}N$ 薄膜エピタキシャル層と、この $Al_xGa_{1-x}N$ 薄膜エピタキシャル層上に蒸着される単分子層の厚さのセシウム分子層とからなる紫外線用光電陰極検出器。

- (4) 上記 GaN 薄膜エピタキシャル層は、その厚さがおおよそ 100 nm からおおよそ 1000 nm の範囲にあり、そして上記 $Al_xGa_{1-x}N$ 薄膜エピタキシャル層は、その厚さがおおよそ 100 nm からおおよそ 1000 nm の範囲にあるところの特許請求の範囲第 3 項記載の紫外線用光電陰極検出器。

3. 発明の詳細な説明

〔利用分野〕

本発明は、 $Al_xGa_{1-x}N$ に基づいて 200 nm から 360 nm までの波長領域にわたって遮断長波長を調整することができる、高効率で紫外線に感度を有する負の電子親和力の光電陰極に関する。

〔発明の背景と概要〕

Ⅲ-V 族半導体合金系の $Al_xGa_{1-x}N$ は、紫外線

用光電陰極材料としていくつかの重要でかつ有力な利点を有している。すなわち、

- (1) 200 nm から 360 nm にわたって、連続長波長を変化できること。
- (2) 非常に大きな吸収係数を有すること。
- (3) ヘテロ構造を用いることで表面近傍の電子バンド構造を変えることができることから、光電子放射量子効率が高質固体より高いこと。
- (4) 光電子放射発生量を鋭く強めるための負の電子親和力の光電陰極が、セシウム層をフェルミエネルギー単位が適切に位置されている $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 表面に施すことで構成することができること。
- (5) 透過型の光電陰極、あるいは正面照射型の光電陰極のいずれとしても形成することができること。

である。

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は、サファイア基板上に単結晶形で成長させることができる直接禁止帯の半導体である。この $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は、かなりはつきりとした直

- 3 -

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は、 GaAs のような直接禁止帯の半導体をもつ非常に大きな吸収係数特性を有する。実際に、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ における吸収係数は、 GaAs におけるそれよりも電子有効質量従って状態密度がより大きいために、吸収端の近傍でより鋭く立上がることが期待される。反対に、アモルファスの光電陰極材料は典型的には比較的なだらかな吸収端を有している。

〔実施例の説明〕

本発明では、窒化ガリウムアルミニウム ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) で構成される紫外線検出器と、その装置の製造プロセスについて述べている。鋭い遮断波長の特徴を得るために、活性材料は、非常に急峻に固有な直接禁止帯吸収が発生する単結晶半導体でなければならない。紫外線のエネルギー範囲に存在する禁止帯の範囲を有し、そしてアルミニウムのガリウムに対する比を変えることで使用に適合するように分光感度を変えることができることから、好ましくは $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系が選択されることになる。 AlGaIn は、360 nm から 200 nm

- 5 -

接禁止帯の半導体の長波長吸収端特性を有することから、可視の放射には感ずることはいない。測定によれば、吸収端における約 20 nm の波長領域で、光吸収は 4 のオーダーの大きさに増大することを示した。

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は、 AlN と GaN の合金である。この合金の組成は、成長中に容易に変えることができる。組成 x を変化させることで、禁止帯の幅従って長波長吸収端を、200 nm から 360 nm にわたって変えることができることになる。例えば GaTe のような光電陰極材料として一般的に用いられているその他のものでは、固定した吸収端を有しているために、いくつかの使用にとつては十分調和しないことがある。アルミニウム成分を制御することは、単に、成長中に Ga と Al の有機金属源を通過する水素の質量流量を制御することで達成できることになる。

表面あるいはその近傍でバンド形状を変えることができることは、光電子放出確率を高めることにおいて魅力的な自由度を提供することになる。

- 4 -

の間でピーク感度を有する検出器を製造するために、要求された組成範囲をもつて、有機金属気相成長法で成長される。有機金属気相成長プロセスは、アルミニウムとガリウムの比を容易に制御できることから、アルミニウム-ガリウム合金系の成長にはよく適している。

第 1 図に、基版面 (basal plane) をもつサファイア (Al_2O_3) 基板 11 を有する高効率の紫外線用光電陰極 10 を示す。装置の準備のために、基板が、有機金属気相成長法 (MOCVD) 反応器に設けられ、そして例えば高周波誘導によつて加熱される。そして、高純度の水素をキャリアガスとして用いて、アンモニアとトリエチルガリウムのような有機ガリウム金属が成長室内に導入され、適切な期間エピタキシャル成長が続けられることで、基板表面 13 の上に厚さ約 0.5 μ の高電気伝導度の単結晶性窒化ガリウム (GaN) 層 12 が形成される。次に、エピタキシャルな単結晶性 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 14 が、窒化ガリウム層 12 の表面上に、適切な遮断長波長を与えるべく選択された x の値をも

- 6 -

つて成長せられる。次に、セシウムが、おおよそ単原子層の厚さの極めて薄い層15で、この $Al_xGa_{1-x}N$ 層14の表面上に蒸着形成される。 $Al_xGa_{1-x}N$ 層14の厚さは、光子吸収を最大にし、かつ、再結合で失われる前にセシウムの放出表面まで拡散することができることとなる光子励起の電子部分を最大にするようにと、選ばれることになる。 $Al_xGa_{1-x}N$ 層14のために選択される x 値は、成長中にいくつかのガスのガス流量割合を調整することで、所望の値に制御することが可能である。一実施例として、我々は、 x が290 nmの遮断波長を与える約0.35の値をもつて、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層を成長させた。

pタイプのGaAsや $In_xGa_{1-x}As$ のような材料においては、高い量子効率の光電陰極のために、負の電子親和力作用が用いられ開発されてきた。しかしながら、決定的な条件は、pタイプの伝導性ではなくて、むしろ半導体の伝導帯とフェルミ単位との間のエネルギー差がセシウムの仕事関数と等しいかそれ以上ということにある。この装置に

- 7 -

て、 $x > 0.3$ の材料については、表面にセシウムの薄い層を施すこと（真空蒸着や他のデポジション方法による）は、負の電子親和力と高い光電子放射効率をもたらすことになる。光電子放射の分光感度は、バンド端近傍の光吸収の分光分布の複製である。

2つの実施例が示されており、1つは第1図に示すように光子を正面表面で受けるものであり、他の1つは第2図に示すような透過型の光電陰極であつて放射を基板を通して受けるものである。第2図においては、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層14が、サファイア基板11の表面13上に、あるいは検出される紫外線放射に対して透明な $Al_yGa_{1-y}N$ （ここで $y > x$ ）のバッファ層上に、直接エピタキシャルで成長される点でいく分異なる構造となつている。 $Al_xGa_{1-x}N$ 層14の表面の周囲部上には、陰極接触環状導電部16が示されている。セシウム分子15が、第1図のように $Al_xGa_{1-x}N$ 層14の表面上に真空蒸着されている。

紫外線光子が、活性 $Al_xGa_{1-x}N$ 層上に、第1図

において、負の電子親和力作用は、半導体の禁止帯エネルギーと等しいかそれ以上のエネルギーの光子がセシウムの施された半導体の表面近傍で吸収され、伝導帯に自由電子を作り出したときに発生する。半導体からセシウムへと拡散する電子は、半導体の伝導帯がセシウムについての真空レベルと同じかそれより上にあるために、エネルギー的にフリーである。GaAsについて、この条件は、GaAsの禁止帯エネルギーがおおよそセシウムの仕事関数と同じであることから、極めて偶然に、pタイプの伝導性で起きるのである。

$Al_xGa_{1-x}N$ の禁止帯エネルギーは、Gaの3.5 eVから、AlNの6.0 eVへと広がっている。高抵抗材料を製造するために、補償によつてドーピングされるアクセプターを加えることなく従来の成長方法を用いると、 $x < 0.3$ の組成の材料におけるフェルミ単位はドナーの高い残留密度により比較的伝導帯近くに存在することになり、 $x > 0.3$ に関しては、わざわざドーピングしない材料では、 x の関数で絶縁性が次第に増大することになる。従つ

- 8 -

てセシウム層側あるいは第2図のサファイア基板側のいずれから入射されて、吸収される。この吸収により、活性 $Al_xGa_{1-x}N$ 材料の伝導帯に自由電子の集団が生ずることになる。もし、活性層の厚さが、特性電子拡散距離より小さいときは、50%以上の電子は陰極構造から真空へと放出できることになり、ここで周知のアノード構造をもつて集められ増巾されることになる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に従う正面表面型の紫外線用光電陰極の層構造の断面図である。

第2図は、光電陰極の他の実施例であつて、透過型構造として示されている。

- 10 … 紫外線用光電陰極
- 11 … サファイア基板
- 12 … 酸化ガリウム層
- 14 … $Al_xGa_{1-x}N$ 層
- 15 … セシウム分子層

特許出願人 ハネウエル・インコーポレーテッド
代理人 弁理士 松下 誠 治

- 9 -

- 395 -

- 10 -

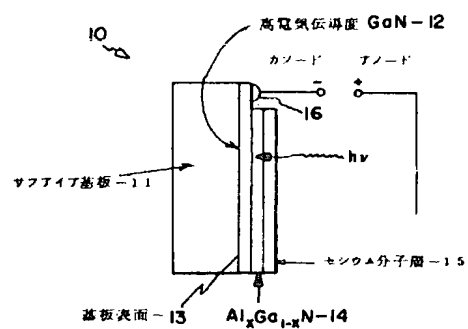


Fig. 1

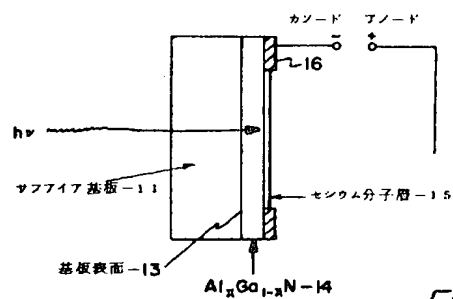


Fig. 2